

PAT-NO: JP408302442A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08302442 A

TITLE: HYDROGEN STORAGE ALLOY LARGE IN STORAGE AMOUNT OF
EFFECTIVE HYDROGEN

PUBN-DATE: November 19, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KIMURA, TAKASHI

TAMAO, YOSHITAKA

KOMADA, KIICHI

INT-CL (IPC): C22C030/00, C22C022/00 , F25B017/12

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a hydrogen storage alloy large in the storage amt. of effective hydrogen by preparing a hydrogen storage alloy constituted of specified ratios of Ti, Zr, Mn, Cr, V and Ni and in which crystal structure equivalent ratio is specified.

CONSTITUTION: This hydrogen storage alloy having a compsn. contg., by atom, 27.5 to 31.5% Ti, 1 to 5% Zr, 38.5 to 44.5% Mn, 7 to 13% Cr, 10 to 6% V and 1 to 5% Ni and furthermore satisfying $Ti(\%) + Zr(\%) + Mn(\%) + Cr(\%) + V(\%) + Ni(\%) + \text{inevitable impurities}(\%) = 100\%$ and crystal structure equivalent ratio $(CER) = (Mn(\%) + Cr(\%) + V(\%) + Ni(\%)) / (Ti(\%) + Zr(\%)) = 2.05 \text{ to } 2.20$ is prepd. Thus, the hydrogen storage alloy large in the storage amt. of effective hydrogen can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-302442

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 30/00			C 2 2 C 30/00	
22/00			22/00	
F 2 5 B 17/12			F 2 5 B 17/12	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-308845

(22) 出願日 平成7年(1995)11月28日

(31) 優先権主張番号 特願平7-77249

(32) 優先日 平7(1995)3月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 木村 高志

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 玉生 良孝

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 駒田 紀一

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有効水素吸蔵量の大きい水素吸蔵合金

(57) 【要約】

【課題】 有効水素吸蔵量の大きい水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 水素吸蔵合金、並びに水素吸蔵合金が吸発熱源として組込まれたヒートポンプにして、前記水素吸蔵合金が、原子%で、Ti: 27.5~31.5%、Zr: 1~5%、Mn: 38.5~44.5%、Cr: 7~13%、V: 10~16%、Ni: 1~5%を含有し、かつ、 $Ti(\%) + Zr(\%) + Mn(\%) + Cr(\%) + V(\%) + Ni(\%) + \text{不可避不純物}(\%) = 100\%$ 、結晶構造当量比 (CER) = $[Mn(\%) + Cr(\%) + V(\%) + Ni(\%)] / [Ti(\%) + Zr(\%)] = 2.05 \sim 2.20$ 、を満足する組成を有する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子%で、

Ti: 27.5~31.5%、 Zr: 1~5%

Mn: 38.5~44.5%、 Cr: 7~13%

V: 10~16%、 Ni: 1~5%

を含有し、かつ、

$$Ti(\%) + Zr(\%) + Mn(\%) + Cr(\%) + V(\%) + Ni(\%) + \text{不可避不純物}(\%) = 100\%$$

$$\text{結晶構造当量比 (CER)} = [Mn(\%) + Cr(\%) + V(\%) + Ni(\%)] / [Ti(\%) + Zr(\%)] = 2.05 \sim 2.20$$
 を満足する組成を有することを特徴とする有効水素吸蔵量の大きい水素吸蔵合金。

【請求項2】 原子%で、

Ti: 27.5~31.5%、 Zr: 1~5%

Mn: 38.5~44.5%、 Cr: 7~13%

V: 10~16%、 Ni: 1~5%

を含有し、かつ、

$$Ti(\%) + Zr(\%) + Mn(\%) + Cr(\%) + V(\%) + Ni(\%) + \text{不可避不純物}(\%) = 100\%$$

$$\text{結晶構造当量比 (CER)} = [Mn(\%) + Cr(\%) + V(\%) + Ni(\%)] / [Ti(\%) + Zr(\%)] = 2.05 \sim 2.20$$
 を満足する組成を有する水素吸蔵合金が吸発熱源として組込まれたヒートポンプ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有効水素吸蔵量が大きく、いかにすれば多くの量の水素を吸蔵することができ、特にこの特性が要求されるヒートポンプに組込まれて使用するのに適した水素吸蔵合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、一般に、例えば特開平4-165271号公報に記載されるように、吸発熱源として水素吸蔵合金を用いたヒートポンプが知られており、また前記水素吸蔵合金として多くのものが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、近年の上記ヒートポンプに対する高出力化および小型化の要求は強く、これに伴い、水素吸蔵合金には大きな有効水素吸蔵量が求められるが、従来提案されている水素吸蔵合金は、相対的に有効水素吸蔵量が小さく、このため上記の要求には満足に対応することができない。なお、水素吸蔵合金の有効水素吸蔵量の測定は、JIS規格に定められてお

2

り、これによれば、例えば、(50℃での吸蔵平衡圧: 11気圧時の水素吸蔵量) - (-5℃での放出平衡圧: 1気圧時の水素吸蔵量)、によって測定される。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、上述のような観点から、特にAB₂型水素吸蔵合金の1種であるTiMn₂合金に着目し、このTiMn₂合金を基本として大きな有効水素吸蔵量を有する水素吸蔵合金を開発すべく研究を行なった結果、A構成元素であるTiの一部を所定量のZrで置換すると共に、B構成元素であるMnの一部を、それぞれ所定量のCr、V、およびNiで置換した上で、前記A構成元素であるTiとZrの含量に対する前記B構成元素であるMnとCrとVとNiの含量の比、すなわち結晶構造当量比を相対的に高い値に設定すると、上記のAB₂型水素吸蔵合金では、上記のJIS規格による有効水素吸蔵量の測定、すなわち(50℃での吸蔵平衡圧: 11気圧時の水素吸蔵量) - (-5℃での放出平衡圧: 1気圧時の水素吸蔵量)の条件による測定で、図2に例示される圧力組成等温線を示し、有効水素吸蔵量の小さいものであったものが、同じ条件での有効水素吸蔵量の測定で、図1に例示される圧力組成等温線を示すようになり、図示される通り低温側曲線および高温側曲線のプラトー圧が相対的に増大し、この結果水素吸蔵合金は大きな有効水素吸蔵量を示すようになるという研究結果を得たのである。

【0005】この発明は、上記の研究結果にもとづいてなされたものであって、原子%で(以下、%は原子%を示す)、Ti: 27.5~31.5%、 Zr: 1~5%、 Mn: 38.5~44.5%、 C

30 r: 7~13%、 V: 10~16%、

Ni: 1~5%、を含有し、かつ、

$$Ti(\%) + Zr(\%) + Mn(\%) + Cr(\%) + V(\%) + Ni(\%) + \text{不可避不純物}(\%) = 100\%$$

$$\text{結晶構造当量比 (CER)} = [Mn(\%) + Cr(\%) + V(\%) + Ni(\%)] / [Ti(\%) + Zr(\%)] = 2.05 \sim 2.20$$

を満足する組成を有する有効水素吸蔵量の大きい水素吸蔵合金、並びにこの有効水素吸蔵量の大きい水素吸蔵合金が吸発熱源として組込まれたヒートポンプに特徴を有するものである。

【0006】つぎに、この発明の水素吸蔵合金において、組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

(a) 結晶構造当量比 (CER)

AB₂型水素吸蔵合金において、有効水素吸蔵量の増大をはかるためには、A構成元素の合計含有量に対するB構成元素の合計含有量の比、すなわちCERを2.05~2.20にする必要があり、その理由は、その値が2.05未満では所望の有効水素吸蔵量の増大がはかれず、一方その値が2.20を越えると、圧力組成等温線における低温側曲線および高温側曲線のプラトー圧が一

50

段と増大し、特に高温側曲線のプラトー圧が11気圧を越えて高くなってしまい、この結果有効水素吸蔵量の低下は避けられないからである。

【0007】(b) TiおよびZr

有効水素吸蔵量を増大させるには、Tiの一部をZrで置換する必要があるが、その置換割合が、合金全体(100%)に占める割合で(以下、同じ)、1%未満では、この当然の結果としてTiの含有割合が31.5%を越えて多くなった状態になり、この場合も上記したCERが2.20を越えて高い場合と同様に圧力組成等温線における低温側曲線および高温側曲線のプラトー圧が高くなりすぎて、所望の有効水素吸蔵量の増大がはかれず、一方その置換割合が5%を越えると、Tiの含有割合が27.5%未満となってしまい、この場合は逆に圧力組成等温線における低温側曲線および高温側曲線のプラトー圧が図2に示される通り著しく低下し、所望の大きな有効水素吸蔵量を確保することができないことから、その含有割合を、それぞれTi:27.5~31.5%、Zr:1~5%と定めた。

【0008】(c) Mn, Cr, V, およびNi

さらに、有効水素吸蔵量の増大には、上記の通りTiのZrによる一部置換に加えて、MnのCr, V, およびNiによる一部置換が不可欠であり、さらに云いかえれば、Tiの所定量のZrによる一部置換が行なわれない場合や、B構成元素の置換元素であるCr, V, およびNiのうちの少なくともいずれかの元素が含有しない場合は勿論のこと、Mnのそれぞれ所定量のCr, V, およびNiによる一部置換が行なわれない場合には所望の大きな有効水素吸蔵量を確保することができないものであり、その理由は、Mn, Cr, V, およびNiの含有割合が、それぞれMn:38.5%未満、Cr:7%未満、V:10%未満、およびNi:1%未満であったり、またMn:44.5%、Cr:13%、V:16

%、およびNi:5%をそれぞれ越えると、圧力組成等温線におけるプラトーの傾きやヒステリシスが大きくなることにあり、したがって、その含有割合を、それぞれMn:38.5~44.5%、Cr:7~13%、V:10~16%、およびNi:1~5%と定めた。

【0009】つぎに、この発明の水素吸蔵合金を実施例により具体的に説明する。通常の高周波誘導炉を用い、Ar雰囲気中にて、それぞれ表1, 2に示される組成をもった合金溶湯を調製し、Cu合金鋳型に鋳造して450mm×300mm×40mmの寸法をもったインゴットとし、このインゴットを、真空雰囲気中、800~1100℃の範囲内の所定温度に10時間保持の条件で焼鈍することにより本発明水素吸蔵合金(以下、本発明合金という)1~13および比較水素吸蔵合金(以下、比較合金という)1~10をそれぞれ製造した。なお、比較合金1~10は、いずれもA構成元素であるZr、並びにB構成元素であるCr, V, およびNiのうちのいずれかの元素を含有せず、あるいはこれらの元素をすべて含有しても、いずれかの元素の含有割合がこの発明の範囲から高い方に外れた組成、さらにCERがこの発明の範囲から外れた組成をもつものである。

【0010】ついで、上記本発明合金1~13および比較合金1~10について、これをジョークラッシュャにて粗粉碎して直径:2mm以下の粗粉末とし、さらにこれをボールミルで微粉碎して粒度:350メッシュ以下の微粉末とした状態で、JIS規格にもとづいて、(50°での吸蔵平衡圧:11気圧時の水素吸蔵量) - (-5°での放出平衡圧:1気圧時の水素吸蔵量)を測定し、算出して有効水素吸蔵量を求めた。この結果を表1, 2に示した。

【0011】

【表1】

種別		成分組成 (原子%)								有効水素 吸蔵量 (重量%)
		Ti	Zr	Mn	Cr	V	Ni	不可溶不純物	CER	
本 発 明 の 合 金	1	27.56	4.87	42.33	9.03	12.98	3.05	0.20	2.084	0.778
	2	29.06	3.19	42.60	8.96	13.01	3.01	0.18	2.101	0.901
	3	31.42	1.06	42.37	9.10	12.88	2.96	0.23	2.080	0.799
	④	29.00	3.31	38.59	10.98	14.90	3.01	0.21	2.095	0.843
	5	29.05	3.30	44.38	8.31	11.78	3.00	0.18	2.091	0.815
	6	28.96	3.28	43.33	7.08	14.06	3.15	0.16	2.102	0.835
	⑦	28.94	3.34	39.59	12.91	12.06	2.88	0.29	2.098	0.801
	⑧	29.08	3.24	44.19	10.05	10.07	3.12	0.25	2.094	0.790
	9	29.04	3.28	39.47	9.01	15.94	3.02	0.24	2.094	0.868
	10	29.06	3.21	44.43	8.99	13.08	1.05	0.18	2.099	0.856
	11	28.99	3.15	40.62	9.05	13.03	4.90	0.26	2.111	0.820
	12	29.35	3.42	42.11	8.97	12.99	3.01	0.15	2.052	0.794
	13	28.11	3.21	43.45	9.00	13.04	3.02	0.17	2.193	0.785

【0012】

* * 【表2】

種別		成分組成 (原子%)								有効水素 吸蔵量 (重量%)
		Ti	Zr	Mn	Cr	V	Ni	不可溶不純物	CER	
比 較 合 金	1	32.21 [※]	- [※]	42.50	9.06	13.01	2.98	0.24	2.105	0.415
	2	26.02 [※]	6.03 [※]	42.80	8.97	12.98	2.99	0.21	2.120	0.359
	3	28.99	3.25	51.68 [※]	- [※]	12.96	2.94	0.19	2.102	0.294
	④	29.02	3.21	36.11 [※]	15.32 [※]	13.08	3.04	0.22	2.103	0.586
	5	29.02	3.34	55.41 [※]	9.03	- [※]	3.02	0.18	2.090	0.102
	6	28.94	3.33	38.07 [※]	8.99	17.41 [※]	3.09	0.26	2.099	0.514
	7	29.03	3.29	45.23 [※]	9.11	13.09	- [※]	0.25	2.094	0.081
	8	29.00	3.15	39.45	9.05	13.07	6.12 [※]	0.16	2.110	0.395
	9	30.15	3.15	41.49	8.89	13.08	2.96	0.28	2.003 [※]	0.018
	10	27.87	3.18	43.67	9.00	12.97	3.05	0.26	2.221 [※]	0.367

(表中、※印：本発明範囲外)

【0013】

【発明の効果】表1、2に示される結果から、本発明合金1～13は、いずれも大きな有効水素吸蔵量を示すのに対して、構成成分のちの少なくともいずれかの含有割合、あるいはCER値がこの発明の範囲から外れた組成を有する比較合金1～12は、いずれも相対的に小さい有効水素吸蔵量しか示さないことが明らかである。上述のように、この発明の水素吸蔵合金は、大きな有効水素※

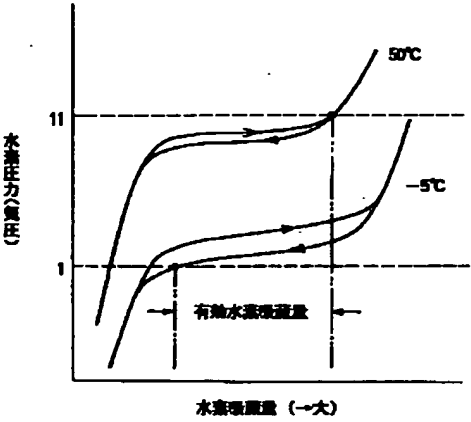
※吸蔵量を示し、したがってこの水素吸蔵合金を吸発熱源として組込んだヒートポンプはすぐれた性能を発揮し、これの高性能化および小型化を可能にするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の水素吸蔵合金の圧力組成等温線を示す図である。

【図2】AB₂型水素吸蔵合金の圧力組成等温線を示す図である。

【図1】



【図2】

